

"x" ausl. Rech.

① BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

② Offiziell gungsschrift  
③ DE 3220324 A1

⑤ Int. Cl. 3:  
C08L67/04  
C08L23/00  
C08L25/04  
C08L23/28

⑥ Aktenzeichen: P 32 20 324.1  
⑦ Anmeldetag: 28. 5. 82  
⑧ Offenlegungstag: 30. 12. 82

DE 3220324 A1

⑨ Unionspriorität: ⑩ ⑪ ⑫  
03.06.81 JP P85343-81 04.08.81 JP P86039-81

⑬ Anmelder:  
Daicel Chemical Industries, Ltd., Sakai, Osaka, JP

⑭ Erfinder:  
Nakashima, Naoki, Ohtake, Hiroshima, JP; Nakanishi,  
Michio, Niiza, Saitama, JP

⑮ Vertreter:  
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.;  
Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Aa.E. Cal Tech;  
Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob, P., Dipl.-Ing.;  
Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meister, W., Dipl.-Ing.;  
Hilgers, H., Dipl.-Ing.; Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anw., 8000 München

Behördeneigentum

⑯ Polycaprolactonmasse

Eine Kunstharzmasse enthält  
A) 100 Gew.Teile Polycaprolacton und  
B-1) 10 bis 70 Gew.Teile eines thermoplastischen Harzes  
und 1 bis 30 Gew.Teile eines Klebrigmachers oder  
B-2) 10 bis 70 Gew.Teile eines chlorierten Polyolefins.  
(32 20 324)

3220324 A1

28.05.82

3220324

GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & PARTNER

PATENTANWÄLTE

GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & PARTNER

A. GRÜNECKER, DR. rer. jur.

DR. H. KINKELDEY, DR. rer. jur.

DR. W. STOCKMAIR, DR. rer. jur.

DR. K. SCHUMANN, DR. rer. jur.

DR. H. JAKOB, DR. rer. jur.

DR. G. BEZOLD, DR. rer. jur.

DR. MEISTER, DR. rer. jur.

DR. HILGERS, DR. rer. jur.

DR. H. MEYER-PLATH, DR. rer. jur.

8000 MÜNCHEN 22  
MAXIMILIANSSTRASSE 43

P 17 332-64/Sa

28.5.1982

Anmelder: Daicel Chemical Industries, Ltd.

1, Teppo-cho, Sakai-shi, Osaka,  
Japan

Polycaprolactonmasse

Patentansprüche

①. Polycaprolacton enthaltendes Kunstharz, dadurch  
gekennzeichnet, daß es

(A) 100 Gew.-Teile Polycaprolacton und

(B-1) 10 bis 70 Gew.-Teile eines thermoplastischen  
Harzes und 1 bis 30 Gew.-Teile eines Klebrig-  
machers, oder

(B-2) 10 bis 70 Gew.-Teile eines chlorierten Polyole-  
fins

enthält.

28.05.69

3220324

-2-

- 1 2. Masse nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h -  
n e t, daß das thermoplastische Harz ein Poleolefin-  
und ein Styrolharz ist.
- 5 3. Masse nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, daß das chlorierte Polyolefin  
chloriertes Polyäthylen, chloriertes Polypropylen und/  
oder chloriertes Polybuten ist.
- 10 4. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß das chlorierte Poly-  
olefin ein chloriertes Polyäthylen mit 25 bis 45 Gew.%  
Chlor ist, das erhalten wurde durch Chlorieren von  
15 Polyäthylen, Äthylen-Propylen-Mischpolymerisat oder  
Äthylen-Buten-Mischpolymerisat.
- 20 5. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß das chlorierte Poly-  
olefin ein chloriertes Polypropylen mit 15 bis 35 Gew.%  
Chlor ist, das durch Chlorieren von isotactischem  
Polypropylen oder atactischem Polypropylen erhalten  
wurde.
- 25 6. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß der Klebrigmacher  
Kolophonium, Maleinharz, Harzester,  
hydrierter Harzester, Polyterpenharz, C<sub>5</sub>-Petrolharz,  
C<sub>9</sub>-Petrolharz, Dicyclopentadienpetrolharz, Styrolharz,  
30 Alkylphenolharz und/oder Terpenphenolharz ist.

1

Polycaprolactonmasse

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Polycaprolactonmasse, die mit einem anderen Harz, nämlich (B-1) einem thermoplastischen Harz und einem Klebrigmacher, oder  
10 (B-2) einem chlorierten Polyolefin gemischt ist.

Da es einen Schmelzpunkt von nur 60°C besitzt und leicht zu verarbeiten ist, wird Polycaprolacton in weitem Maße  
15 genutzt. Wegen ungenügender Biegebeständigkeit und Klebrigkeit wird es jedoch nicht zu Formlingen, wie zum Beispiel Kernmaterial für Schuhe, benutzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Polycaprolactonmasse zur Verfügung zu stellen, die die oben  
20 genannten Nachteile nicht aufweist und überlegene Biegebeständigkeit und Klebrigkeit besitzt.

Die Erfindung betrifft eine Kunstharzmasse, die  
25 (A) 100 Gew.-Teile Polycaprolacton und (B-1) 10 bis 70 Gew.-Teile eines thermoplastischen Harzes und 1 bis 30 Gew.-Teile eines Klebrigmachers oder (B-2) 10 bis 10 Gew.-Teile eines chlorierten Polyolefins enthält.

30

Das im Rahmen der Erfindung verwendete Polycaprolacton kann nach dem in der japanischen Patentanmeldung 126221/1979 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

35

Das im Rahmen der Erfindung verwendete Polymere besitzt vorzugsweise eine zahlenmittleres Molekulargewicht von

1 5 000 bis 200 000, insbesondere von 10 000 bis 200 000.

Das thermoplastische Harz, das nicht Polycaprolacton ist, wird erfindungsgemäß in einer Menge von 10 bis 70 Gew.-  
 5 Teilen auf 100 Gew.-Teile Polycaprolacton benutzt. Zu solchem thermoplastischen Harz gehören Polyolefine, wie zum Beispiel Polyäthylen, Polypropylen, Vinylchloridharz und Äthyl-Vinylacetat-Mischpolymerisat; und Styrolharze, wie zum Beispiel Polystyrol. Bevorzugt werden davon  
 10 chlorierte Polyolefine, wie zum Beispiel chloriertes Polyäthylen. Beispiele für chlorierte Polyolefine sind chloriertes Polyäthylen, chloriertes Polypropylen und chloriertes Polybuten. Das chlorierte Polyäthylen wird durch Chlorieren von Polyäthylen, von Äthylen-Propylen-  
 15 Mischpolymerisat oder Äthylen-Buten-Mischpolymerisat erhalten und enthält 25 bis 45 Gew.% Chlor. Das chlorierte Polypropylen wird durch Chlorieren von isotactischem Polypropylen oder atactischem Polypropylen erhalten und enthält 15 bis 35 Gew.% Chlor.

20

Die erfindungsgemäße Harzmasse ist eine Polycaprolactonharzmasse, die die Verarbeitbarkeit bei niedriger Temperatur des Polycaprolactons besitzt und überlegene Biegebeständigkeit und Klebrigkeit besitzt.

25

Gemäß der Erfindung ist die Verwendung eines Klebrigmachers unabdingbar. Zu Beispielen für einen solchen Klebrigmacher gehören Kolophonium, Maleinharz, Harzester, hydrierter Harzester, Polyterpenharz, C<sub>5</sub>-Petroleumharz,  
 30 C<sub>9</sub>-Petroleumharz, Dicyclopentadien, Petroleumharz, Styrolharz, Alkylphenolharz und Terpenphenolharz. Dieses Klebrigmacherharz wird in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polycaprolacton, eingesetzt.

35

- 1 In die Masse gemäß der Erfindung können je nach Bedarf  
Gleitmittel, Stabilisatoren, Pigmente, usw. eingearbei-  
tet werden, die gewöhnlich thermoplastischen Harzmassen  
zugesetzt werden. Vorzugsweise wird ein Epoxy-Stabili-  
sator oder ein Blei-Stabilisator zugesetzt, die üblicher-  
weise für chlorierte Polyolefine verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Harzmasse ist als Formmaterial  
verwendbar. Sie kann zum Beispiel als Schuhkernmaterial  
10 in Form einer Folie und als Hotmeltklebstoff ver-  
wendet werden.

- Die oben genannten Ausführungen betreffen die Masse,  
in der die Komponenten (A) und (B-1) gemischt wurden.  
15 Wenn ein chloriertes Polyolefin (B-2) als das thermo-  
plastische Harz verwendet wird, kann der Klebrigmacher  
in der erfindungsgemäßen Masse fehlen. Als chloriertes  
Polyolefin werden vorzugsweise die oben genannten Aus-  
führungsformen eingesetzt. Die Kombination von (A) und  
20 (B-2) weist verbesserte Biegebeständigkeit auf und be-  
sitzt ferner die Verarbeitbarkeit von Polycaprolacton  
an sich, die selbst bei einer niedrigen Temperatur er-  
reicht werden kann. Eine anwendbare Menge der Komponente  
(B-2) beträgt 10 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-  
25 Teile von (A).

#### Beispiele 1 bis 8 und Vergleichsbeispiel 1

- Die Harzmassen wurden aus 100 Gew.-Teilen Polycaprolacton  
30 mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von  
70 000, chloriertem Polyolefin und einem Klebrigmacher  
in verschiedenen Mengen hergestellt. Die Gemische dieser  
Bestandteile wurden bei 50 bis 60°C mehr als 5 Minuten  
lang geknetet und die erhaltenen Schmelzen bei 15 bis  
35 20 kg/cm<sup>2</sup> 3 Minuten zu 1,4 mm dicken Folien oder Blättern  
gepreßt. Die Folienproben wurden auf ihre Biegefestig-  
keit und Klebrigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in

- 1 Tabelle 1 zusammen mit den Ergebnissen von Vergleichs-  
beispielen zur Verdeutlichung der Brauchbarkeit der  
Erfindung angeführt.
- 5 1) Biegebeständigkeit  
  
Eine blattförmige Probe wurde dreimal vorwärts und  
rückwärts gefaltet. Die Ergebnisse werden durch die  
folgenden Symbole ausgedrückt:  
  
10 0 ... überhaupt kein Bruch,  
Δ ... schwacher Bruch,  
X ... mehrere Brüche.  
  
2) Klebrigkeit  
  
15 Eine blattförmige Probe und ein Stück Papier wurden  
übereinander gelegt und bei 80°C unter einem Druck  
von 10 kg/cm<sup>2</sup> 30 Sekunden lang gepreßt und die Kleb-  
rigkeit wurde bei Raumtemperatur nach Abkühlen gemessen.  
Die Ergebnisse werden durch die folgenden Symbole  
20 ausgedrückt:  
  
⊙ ... sehr hohe Klebrigkeit,  
0 ... hohe Klebrigkeit,  
X ... schwache Klebrigkeit.  
  
25 In diesen Beispielen wurden als Polycaprolacton, chlo-  
riertes Polyolefin und Klebrigmacher die folgenden  
Produkte verwendet:  
  
Polycaprolacton: "PLACCEL H-7", ein Produkt der  
80 Daicel Chemical Industries, Ltd.  
  
chloriertes Polyäthylen: "Daisolac MR-104" (Chlorgehalt  
40 %) und  
"Daisolac G-235" (Chlorgehalt  
35 %).  
  
Es handelt sich um Produkte der  
Osaka Soda Co., Ltd.

- 1 Klebrigmacher: "Teskid MR20G", kolophoniummodifiziertes  
Maleinsäureharz, ein Produkt der  
Tokushima Seiyu Co., Ltd.
- 5 Das zahlendurchschnittliche Molekulargewicht von Poly-  
caprolacton wurde durch GPC wie folgt bestimmt:
- Apparat : LC-3A, hergestellt von Shimadzu Seisakusho  
Ltd.,
- 10 Lösungsmittel: Tetrahydrofuran 1 ml/min,  
Temperatur : Raumtemperatur,  
Säulen : HSG-PRE (eine), HSG-20 (eine), HSG-15 (drei)  
und HSG-10 (eine), hergestellt von  
Shimadzu,
- 15 Detektor : Shodex RI SE-11, hergestellt von Showa  
Denko K.K..

20

25

30

35



35 30 25 20 15 10 5 1

Tabelle 1  
Biegebeständigkeit und Klebrigkeit

	Polycaprolacton PLACCEL H-7 (Teile)	chloriertes Polyäthylen Daisolac MR-104 (Teile)	Daisolac G-235 (Teile)	kolophonium- modifiziertes Maleinsäure- harz Teskid MR2-G (Teile)	Biegebeständig- keit	Klebrigkeit
Bsp. 1-1	100	50	0	5	Δ	0
Bsp. 1-2	100	50	0	10	Δ	⊙
Bsp. 2-1	100	40	10	5	Δ	0
Bsp. 2-2	100	40	10	10	Δ	⊙
Bsp. 3-1	100	70	0	5	0	0
Bsp. 3-2	100	70	0	10	0	⊙
Bsp. 4-1	100	50	20	5	0	0
Bsp. 4-2	100	50	20	10	0	⊙
Vergl.- Bsp. 1	100	0	0	0	x	⊙
Bsp. 5	100	50	0	0	Δ	x
Bsp. 6	100	40	10	0	Δ	x
Bsp. 7	100	70	0	0	0	x
Bsp. 8	100	50	20	0	0	x